

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-145936

(43)Date of publication of application : 31.08.1983

(51)Int.Cl.

G03C 1/19

(21)Application number : 57-028105

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1982

(72)Inventor : HAYASHI YOSHIO

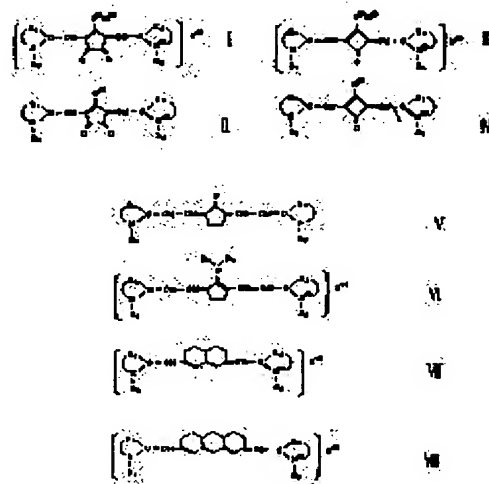
ITO YOSHINOBU

## (54) THERMODEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermodevelopable photosensitive material improved in thermal fog, and spectrally sensitized to an IF region, by forming a layer contg. an org. silver salt, photosensitive silver halide, a reducing agent, a binder, and a specified dye.

CONSTITUTION: At least one layer formed on a support contains (a) an org. silver salt, (b) a catalytic amt. of photosensitive silver halide, or a compd. reacting with the org. silver salt (a) and forming a photosensitive silver halide, (c) a reducing agent, (d) a binder, and (e) one of dyes represented by formulae I-WVIII where R1, R2 are each alkyl, aryl, aralkyl, cycloalkyl, or the like; Z1, Z2 are each an atomic group needed to complete a 5- or 6-membered hetero ring; X- is an anion; when R1 and/or R2 contains an anion, there is no X-; M+ is a cation; and R3, R4 are each alkyl, aryl, cycloalkyl, or the like.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—145936

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 1/19

識別記号

庁内整理番号

8205—2H

⑬ 公開 昭和58年(1983) 8月31日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 熱現像感光材料

① 特 願 昭57—28105

② 出 願 昭57(1982) 2月25日

③ 発 明 者 林善夫

富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑦ 発 明 者 伊東好伸

富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑧ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

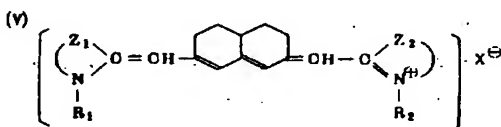
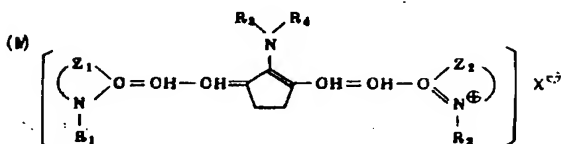
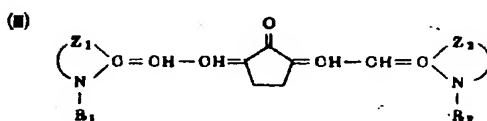
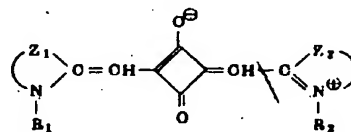
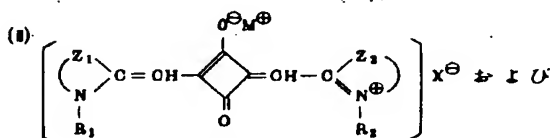
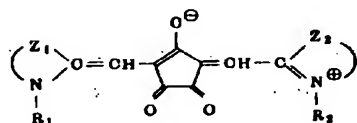
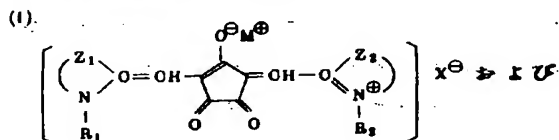
明 細 書

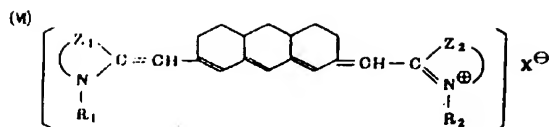
1. 発明の名称

熱現像感光材料

2. 特許請求の範囲

1. (a)有機銀塩と(b)触媒量の感光性ハロゲン化銀または(a)の有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生じる化合物と(c)還元剤と(d)バインダーと(e)次の一般式で表わされる構造式(I), (II), (III), (IV), (V)及び(M)から選ばれた少なくとも1種類の染料とを含有する少なくとも1つの層を支持体上に有することを特徴とする熱現像感光材料





(式中  $R_1$  および  $R_2$  の各々は、アルキル基、置換アルキル基、アリル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基又はシクロアルキル基を表わし、 $Z_1$  および  $Z_2$  の各々は5-または6-員複素環を完結させるのに必要な原子を表わし、 $X^-$  は陰イオンを表わすが、 $R_1$  および/または  $R_2$  自体が陰イオンを含有するときは  $X^-$  は存在しないものとする。 $M^{\oplus}$  イオンは陽イオンを表わす。 $R_3, R_4$  はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、シクロアルキル基もしくは  $R_3$  と  $R_4$  が連結された構造でシクロアルキレン骨格を表わす。)

2 触媒量の感光性ハロゲン化銀もしくは有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生じる化合物から形成されうる感光性ハロゲン化銀の成分比率が、少なくとも30モル%以上のヨウ化銀成分を

システムに対応した記録材料として、既存の記録材料では十分なものがなく、新しい記録材料が渴望されていた。

たとえば近年、レーザープリンターとりわけ半導体レーザープリンターが、高解像力かつ高速度の端末プリンターとして注目されてきている。ところが発光源である半導体レーザーの発光波長は、780 nm ~ 900 nm 程度までの赤外光であるのに対し、受光側の記録材料としての感光ドラムは主に可視光領域に感光スペクトルを有するため、全体のシステムとしての効率が悪く、レーザーの出力を効率的に変換するシステムとして不十分なものであつた。

また発光ダイオード・アレイを用いた発光ダイオードプリンターも注目されているが、同様に発光ダイオードの発光域と感光体の感光波長域とのマッチングが悪く、問題とされていた。

このような問題点に対し、本発明者らは記録材料として、光学的な情報を高密度かつ高コントラストに記録しうる十分に分光増感された新規感光

含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱現像感光材料

### 3 発明の詳細な説明

本発明は特定のシアニン染料を含有することにより分光増感された熱現像型の有機銀塩系感光材料に関するものであつて、特に熱現像における未露光部分の光学濃度抑制効果、いわゆる「熱かぶり防止効果」を有し、かつ光学的な情報を高密度かつ高コントラストに記録できる感光材料に関するものである。

近年、エレクトロニクス of 急激な進展にともなつて、各方面で情報量の増大や情報処理システムの変革の波がおしよせ、新しい情報記録材料の要求が高まつてきている。特に、電気信号を簡便かつ迅速に変換し記録できるシステムとして、半導体レーザーやLED素子を利用して電気信号を一度光信号に変換し、光信号を記録材上に記録するシステムが注目され、種々の新しいシステムが提案されてきている。

しかしながら現状では、新しい電気信号変換シ

材料として、トナーを用いる電子写真方式の記録材料より原理的に飛躍的な高密度化が期待でき、かなりの高感光度である、いわゆる熱現像型の有機銀塩系感光材料に着目し、鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

さて従来より、熱現像型の有機銀塩系感光材料が、特定の構造を有するメロシアニン系染料やシアニン系染料によつて、分光増感することはすでに知られている。たとえば特公昭49-18808号公報、特公昭54-42249号公報、特公昭54-13971号公報、特開昭47-6329号公報など、多種類の染料が提案されている。すなわちハロゲン化銀乳剤に対するすぐれた分光増感染料が、熱現像型の有機銀塩系感光材料に対して有効であると限らず、どのような構造を有する増感剤が有効かは容易に類推できない技術領域にあるため、種々提案されたものと考えられる。

しかしながら現在まで提案された構造の染料では、先述の如き赤外域にまで分光増感しうると考えられる吸収を有する染料を選択しても、分光増

感能が不十分で、発光源の出力を上げる必要性が生じたり、またとりわけ現像時に「熱かぶり」が発生しやすく、未露光域にまでにじみが発生するため、本感材が原理的に有している解像力を著しくそこねるという点が問題であつた。

また現在まで提案された染料では、赤外域まで分光増感しうると考えられるような吸収を有する染料を選別したのでは、生フィルムの保存安定性が悪く、保存中に分光増感能の低下が大きく、また熱現像時の「熱かぶり」を促進せしめるかぶり核も、発生しやすい事が問題であつた。

これに対し本発明は、上記の問題点であつた「熱かぶり」を大幅に改良し、さらに生フィルムの保存安定性を著しく向上せしめ、可視光域のみならず赤外光域にまで分光増感能を有する、新規な熱現像感光材料を提供するものである。

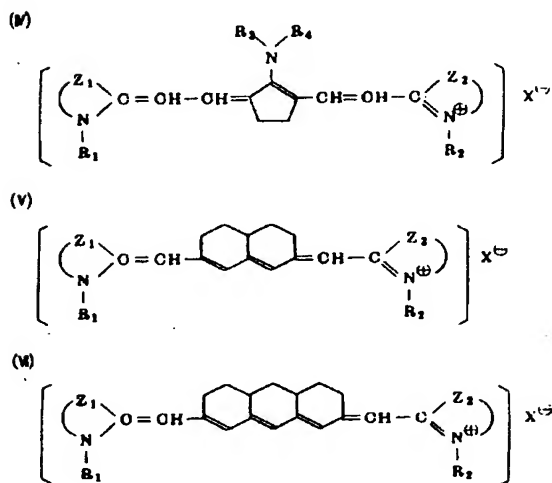
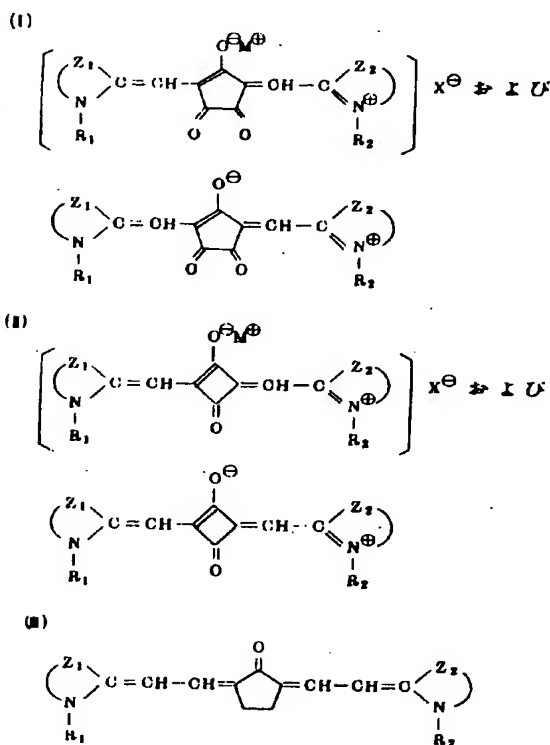
さらに本発明においては、光学的な情報を高密度かつ、特に高コントラストに記録することができるところを見出した。高コントラストの鮮明な画像が得られる真の原因については十分明確ではな

いが、一定の光量に対する黒化度で比較すると、レーザー光のような短時間の強い光の方が黒化度が大きく、又黒色調の画像となる事や、添加する増感染料の量をふやしていく方が黒色調になる傾向が強い事などから、増感染料自体が本発明材料において分光増感作用を発揮する以外に、たとえば強光下で染料が分解して、フタラジノンの如き調色剤としての作用や、化学増感剤としての作用などを示すためではないかと推定される。

さて、本発明は、

(a)有機銀塩と(b)触媒量の感光性ハロゲン化銀または(a)の有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生じる化合物と(c)還元剤と(d)バインダーと(e)次の一般式で表わされる構造式(I),(II),(III),(IV),(V),及び(VI)から選ばれた少なくとも1種類の染料とを含有する少なくとも1つの層を支持体上に有することを特徴とする熱現像感光材料である。

(以下余白)



(式中  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  の各々はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アリル基、アラルキル基、置換アラルキル基、又はシクロアルキル基を表わし  $\text{Z}_1$  および  $\text{Z}_2$  の各々は5-または6-員複素環を完結させるのに必要な原子を表わし、 $\text{X}^-$  は陰イオンを表わすが、 $\text{R}_1$  および/または  $\text{R}_2$  自体が陰イオンを含有するときは  $\text{X}^-$  は存在

しないものとする。 $M^{\oplus}$ イオンは陽イオンを要す。 $R_3, R_4$ はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、シクロアルキル基もしくは $R_3$ と $R_4$ が連結された構造でシクロアルキレン骨格を要す。)

本発明における染料の構造をさらに詳細に述べると、 $R_1$ および $R_2$ (同種または異種)はいずれもシアニン染料のシアニン窒素原子に含まれるタイプの公知の置換基群の中の基から選択できるが、特に特公昭51-41061号公報に記載されているのと全く同一の範囲に属する置換基群から選択できる。

この中で特に有効に用いられる $R_1$ 及び $R_2$ の置換基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルなどのアルキル基や、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシブチルなどのカルボキシアルキル基や、スルホエチル、スルホプロピル、スルホブチルなどのスルホアルキル基や、スルフェートプロピル、スルフェートブチルなどのスルフェー

トアルキル基や、ヒドロキシアルキル基や、さらにはN-(メチルスルホニル)-カルバミル-メチル基、r-(アセチル-スルファミル)-プロピル基、s-(アセチル-スルファミル)-ブチル基などのN置換アルキル基、アリール基、ベンジル基の如きアラルキル基、カルボキシベンジル、スルホベンジルの如き置換アラルキル基、フエニル基の如きアリール基、カルボキシフエニル、スルホフエニルの如き置換アリール基、シクロヘキシル基の如きシクロアルキル基を代表的な例として示すことができる。

$Z_1$ および $Z_2$ (同種又は異種)はいずれも複素環中に5又は6個の原子を含む複素環核を完成するのに必要な非金属原子を要し、特公昭51-41061号公報記載の複素環系列の中から任意に選択することが可能である。

その代表的な骨格としては、例えばチアゾール、4-メチルチアゾール、4-フエニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾールの如きチアゾール系列の核や、ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチ

アゾール、5,6-ジメチルベンゾチアゾール、5,6-ジメトキシベンゾチアゾールの如きベンゾチアゾール系列の核や、ナフト[2,1-d]チアゾール、ナフト[1,2-d]チアゾール、5-メトキシナフト[1,2-d]チアゾールの如きナフトチアゾール系列の核や、7-メトキシチオナフテン[7,6-d]チアゾールの如きチオナフテン[7,6-d]チアゾール系列の核や、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フエニルオキサゾール、4,5-ジメチルオキサゾールなどのオキサゾール系列の核や、ベンズオキサゾール、5-クロロベンズオキサゾール、5-メチルベンズオキサゾール、5,6-ジメチルベンズオキサゾール、5-メトキシベンズオキサゾール、5-ヒドロキシベンズオキサゾールなどのベンズオキサゾール系列の核や、ナフト[1,2-d]オキサゾールなどのナフトオキサゾール系列の核や、4-メチルセレナゾールなどのセレナゾール系列の核、ベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾールなどのベンゾセ

レナゾール系列の核、ナフト[2,1-d]セレナゾールの如きナフトセレナゾール、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4,4-ビス-ヒドロキシメチルチアゾリンの如きチアゾリン系列の核や、オキサゾリン系列の核や、セレナゾリン系列の核や、キノリン、6-メチルキノリン、6-エトキシキノリンの如き2-キノリン系列の核や、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリンの如き4-キノリン系列の核、1-イソキノリン系列の核、3-イソキノリン系列の核や、3,3-ジメチルインドレニン、3,3,5-トリメチルイソインドレニンの如き3,3-ジアルキルインドレニン系列の核や、ビリジン、5-メチルビリジンの如きビリジン系列の核や、1-エチル-5,6-ジクロロベンズイミダゾール、1-ヒドロキシエチル-5,6-ジクロロベンズイミダゾール、1-エチル-5-クロロベンズイミダゾール、1-エチル-5-フルオロ-6-シアノベンズイミダゾール、1-エチル-5-エチルスルホニルベンズイミダゾール、1

エナル-5-メチルスルホニルベンズイミダゾール、1-エナル-5-トリフルオロメチルスルホニル-ベンズイミダゾール、1-エナル-5-トリフルオロメチルスルフィニルベンズイミダゾールの如きベンズイミダゾール系列の核を完成せしめる骨格群を挙げることができる。

$X^-$ は塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、P-トルエンスルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、エナル硫酸イオン、プロピル硫酸イオンなどの陰イオンを表すが、 $R_1$ および（または） $R_2$ 自体が陰イオン基、例えば $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-OOS^-$ 、 $SO_3^-NH_2$ 、 $-SO_2-N^-(CH_3)-COO^-$ 、 $-SO_2-N^-(CH_3)-SO_3^-$ 等を含むときには $X^-$ は存在しない。

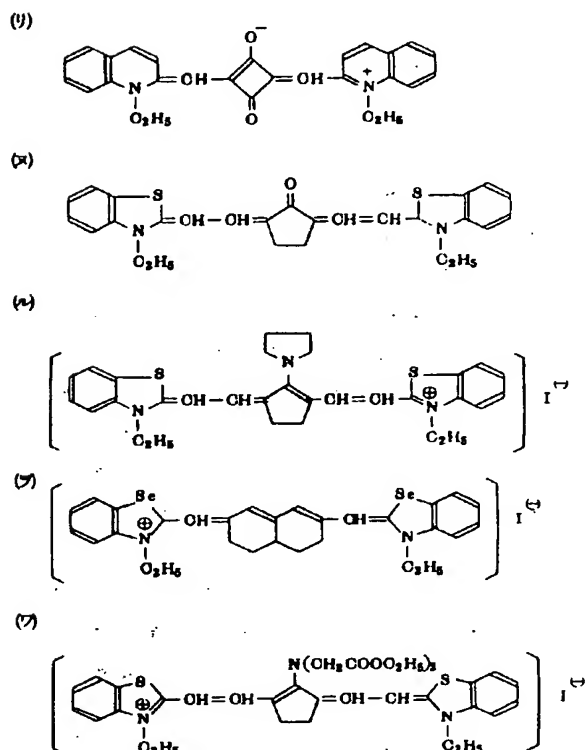
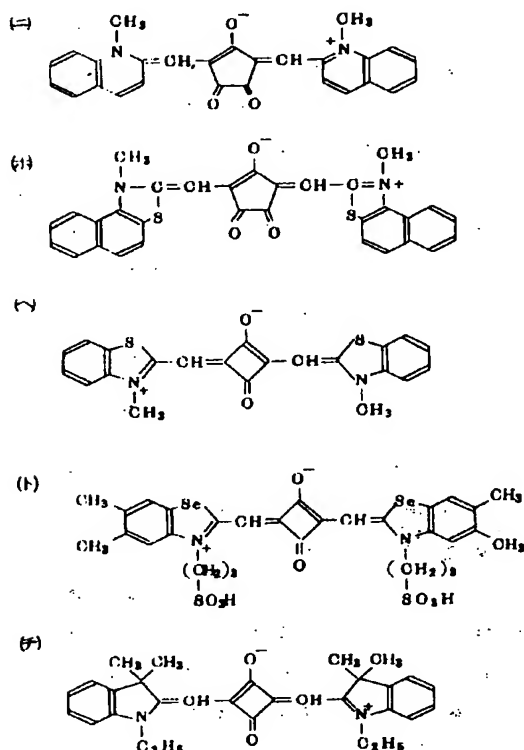
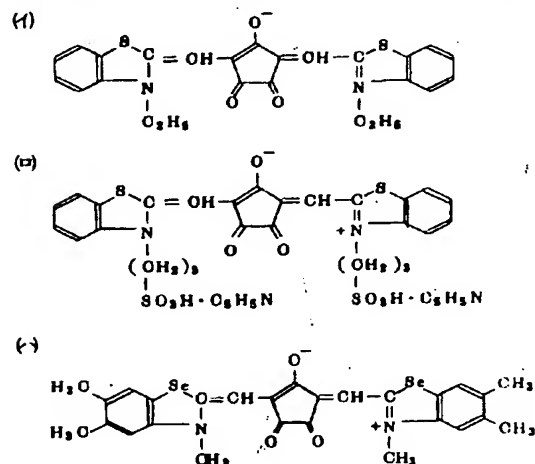
$M^+$ は例えば水素陽イオン、金属陽イオン、または無機または有機性のオニウム陽イオン（アンモニウム、ピリジウムなど）のような陽イオンを表す。

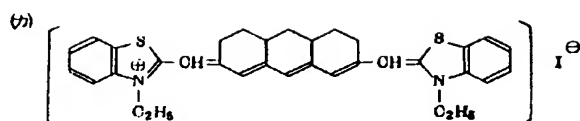
本発明において $R_3$ および $R_4$ （同種または異種）は、原則的には $R_1$ 及び $R_2$ と同一の範囲に属する置

換基群を選択することができる。

その他 $R_3$ および $R_4$ は、 $R_3$ と $R_4$ とが連結された構造でシクロアルキレン骨格を表わし、たとえばシクロヘキシレン骨格やシクロペンチレン骨格を表わす。

その代表的な構造の具体的な例を記載すれば、





などを挙げることができる。

本発明において特に好ましい染料は、その染料単独の固有吸収スペクトルにはそれほど大きく依存せず、むしろ本発明の成分(b)の感光性ハロゲン化銀や、あるいは成分(a)である有機銀塩とのそれぞれの組合せによつてきまると考えられる。特に染料側からその好適な構造を限定すれば、 $Z_1$ あるいは $Z_2$ に含まれる複素環核形成にたずさわる非金属原子に、イオウもしくはセレンが含有されている方が、感度を上昇せしめるのに好適であり、又 $R_1$ 及び $R_2$ は特に置換アルキル基であつて、とりわけカルボキシアルキル基、スルホアルキル基、スルフェートアルキル基か、あるいはそれらのナトリウム、カリウム、リチウム、バリウム、マグネシウムなどの金属塩や、アンモニウム、ピリジウムなどの無機もしくは有機性のオニウム塩である

銀のアルキルカルボン酸の銀塩としてラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、ベヘン酸銀、セバシン酸銀などを挙げることができる。

本発明において用いられる成分(b)としては、①感光性ハロゲン化銀と②(a)の有機銀塩と反応して感光性銀塩を生じる化合物とがある。

この中で前者の①としては、粗大なハロゲン化銀よりなるべく微細なハロゲン化銀の方が有用であり、その種類は塩化銀、臭化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩臭化銀、臭化銀などの中から選択することができる。これらのハロゲン化銀は、写真分野において公知の任意の方法で作成でき、また化学増感剤などの添加剤を添加して作成することもできる。

一方後者の②の具体例としては、一般式  $MX_n$  で表わされる無機化合物(式中Mは水素、アンモニウム、ストロンチウム、カドミウム、亜鉛、ナトリウム、バリウム、カルシウム、マグネシウム、アンチモン、コバルト、リチウム、マンガンなど

場合に、本発明の特徴である生安定性を向上せしめ、かつ「熱かぶり」を防止するとともに、きわめて高解像力を有し高コントラストである感光材料を最も好適に提供できる。

なお本発明の染料は上記一般式で記載した構造のものであるが、場合によつてはそれらの異性体、たとえば構造式(II)で示されるシクロブタジエンの1,3-ジオン誘導体の代りに、その異性体としてシクロブタジエンの1,2-ジオン誘導体を用いることも可能である。特に本発明の染料の構造の中では(i)、(ii)及び(iii)の構造式の染料が感光材料の生安定性を著しく向上させる上で有用である。

本発明の上記成分(a)の染料の添加量は、有機銀塩1モルあたり $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度用いられるのが一般的である。

本発明に用いられる有機銀塩(a)としては、イミノ基、メルカプト基あるいはカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩が挙げられる。

その具体例としては、ベンゾトリアゾール銀、サツカリン銀、フタラジノン銀や、好ましくは長

を示し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を示し、nはMが水素原子、アンモニウムの場合は1であり、Mが金属の場合はその原子価を示す。)や、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、四臭化炭素の如き有機ハロゲン化合物を挙げることができる。さらには、熱現像感光材料作製時には、通常光のもとで感光性を示さず加熱前処理によつて感光性が付与される型の感光性材料を提供することのできる後者の②の具体的化合物として、ヨウ素分子やN-ハロゲン化合物を挙げることができる。

前述の成分(b)の化合物は単独で、若しくは二種類以上の併用で使用される。この成分(b)の添加量は有機銀塩1モルあたり、約0.05ないし0.5モルの範囲が適当である。

なお成分(b)において、触媒量の感光性ハロゲン化銀もしくは有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生じる化合物から形成される感光性ハロゲン化銀の成分比率が、感光材料中に占める全ハロゲン化銀当り、少なくとも30モル%以上のヨウ

化銀成分になるように該成分(b)を選択した場合、特に本発明物の成分(e)の効果を最大限に発現しうる事を見出した。すなわち少なくとも30モル以上のヨウ化銀成分を含有するように成分(b)を選択した場合、特に生フィルムの安定性が極めて良好となり、染料を添加しないレギュラー感材系よりも、感光特性の劣化が少なくなつたことは驚くべきことである。

本発明における成分(c)の還元剤として、ハイドロキノン、メチルハイドロキノンなどのハイドロキノン誘導体あるいは特にフェノール類のうち、ヒドロキシ基のオルト位がアルキル基やシクロアルキル基等で置換されたフェノール誘導体、たとえば2,2'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェノール)1,1'-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5'-トリメチルヘキサンのほか、ナフトール類、アスコルビン酸など、一般に熱現像型有機銀塩感光材料に広く公知の還元剤を任意に選択できる。

なお上述の成分(c)の還元剤は、有機銀塩1モル

当たり約0.1~5モル程度用いられる。

本発明において成分(d)のバインダーは、他の成分(a),(b),(c),(e)を同一層中に、あるいはいくつかの層にわけて含有せしめるために使用される。

このバインダーとしては広く知られている天然あるいは合成の高分子化合物の中から選択して使用することができるが、その具体例を示すと、ゼラチン、ポリビニルホルマール、ポリビニルブタール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブタレート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ビニルアセテート-ビニルクロライド-コポリマー、ブタジエンスチレンコポリマーなどをその代表例として挙げるができる。

バインダーの量は、有機銀塩に対して重量比で4対1~1対4が適当である。

本発明において用いられる支持体としては、シート状の安定な物質であれば何ら制限をうけないが、代表的なものとしてはアセテートフィルム、

ポリエステルフィルム、セルロースナイトレートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどのような各種プラスチックフィルムやガラス、紙、金属、布等を挙げることができる。

本発明の熱現像感光材料は種類の公知の添加剤、たとえばフタラジノンの如き調色剤やN-メチルピロリジノン、キノリンの如き増感剤、各種かぶり防止剤、画像部の背景暗色化防止剤、ハレーション防止染料、イラジエーション防止染料、マツト剤、蛍光増白剤などの各種添加剤を使用することができる。

本発明の感光材料において感光主剤層は、一般に0.5 $\mu$ ~50 $\mu$ 程度の厚さに設定され使用されるのが普通である。この塗布はブレードコーター、ロールコーターなどの市販の装置を用いて行なうことができる。

本発明の熱現像感光材料は、熱処理や露光処理を、同時にあるいは時間を前後させて、あるいは繰返して、感光材料の任意の部分に任意の大きさに行なうことができる。たとえば熱及び光の処理

は、断続的に感光材料の一部に加えても良いし、光のみを断続的に感光材料の一部に加えたのち全面熱現像処理を行なつても良い。

また光を映像的に全面照射したのち、全面熱現像することも可能である。さらに、熱現像感光材料が通常の室内光の下で非感光性の材料である場合には、あらかじめ必要部分に熱処理をほどこしたのち、上記の各種処理と組合せることが普通行なわれる。

本発明における具体的な露光処理工程としては、キセノンランプ、タングステンランプ、赤外線ランプなどの光源からの映像的な露光処理や、レーザー、OFT、LEDアレイ等からの微小部分のみの露光処理が行なわれる。

また熱処理工程としては、加熱プレート、熱風、加熱ロール、レーザービーム加熱、高周波加熱を挙げることができる。

とりわけ好ましい光処理工程は、半導体レーザーやLEDアレイ等からの光信号を利用する記録方式であり、簡便かつ迅速に莫大な情報量を記録



する上で、感光材料の特徴が最大限に生かせる方式である。

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

#### 実施例1（および比較例）

ベヘン酸銀30gをトルエン-メチルエチルケトン混合液（重量比1：2）220gに加え、約18時間ガラスボールミルでボールミルすることによつて、均一なベヘン酸銀懸濁液を作製した。

ベヘン酸銀懸濁液1.5gに対して下記成分(A)を暗室内で順次添加し、ベヘン酸銀乳剤を100μ厚のポリエステルフィルム上にブレードコーターにて塗布し、室温（20℃）で風乾することにより、乾燥後の厚みが約5μになるように第1乳剤層を形成せしめた。

#### 成分(A)

ポリビニルブチラールのメチルエチルケトン溶液（10重量%）	1.3g
酢酸水銀のメタノール溶液（100mg/3cc）	0.03cc

以外は、全く感光材料(1)と同一条件とし、感光材料(2)を作製した。

#### （比較例2）

感光材料(1)における成分(e)を添加せずに調製した以外は、感光材料(1)と全く同一条件とし、分光増感されていない感光材料(3)を作製した。

上記の感光材料(1)～(3)の感光特性を比較する目的で次のような実験を行なった。

800 nm の発長で1.5 μm まで種々の出力で連続発振させた半導体レーザー光源の光を、感光性フィルム上に一定の速度で通過せしめた。そのフィルムはそのあと、130℃で約5秒間加熱したのちとりだした。それぞれのフィルムについて、マイクロデンシトメータを用いてレーザー光線の露光部の最大光学濃度を測定した。最大光学濃度と背景部の濃度の差が0.3となる照射強度の逆数を相対的感度に対応するものと考えて、それぞれの材料の相対感度を求めた。その結果を第1表に示す。

成分(e)として、明細書本文記載の化合物(f)のメタノール溶液（3mg/20cc）	0.1cc
臭化カルシウム	20mg

次にこの上に第2層として、下記成分(B)よりなる還元剤含有溶液をブレードコーターにて塗布し、約40℃の温風にて乾燥して、乳剤層全体の厚みが約8μとなるようにした。この操作はすべて暗室の安全光の下で行なつた。

#### 成分(B)

ポリメチルメタクリレート	1.2g
アセトン	16.0g
2,2'-メチレンビス-(6-1-ブチル-4-エチルフェノール)	1.0g
フタラジノン	0.3g

このようにして得られた材料を感光材料(1)とする。

#### （比較例1）

感光材料(1)における成分(e)として、明細書本文記載の化合物(f)に替えて、1,1'-ジエチル-2,2'-キノトリカルボシアニン アイオダイドを用いた

第1表

	相 対 感 度	背景部の光学濃度
感光材料(1)	1.0	0.08
感光材料(2)	0.09	0.25 (熱かぶり が発生)
感光材料(3)	0.03	0.08

なお、マイクロデンシトメーターの曲線から感光材料(1)は鮮明なけじみの少ないパターンが出来ていることがわかった。

#### 実施例2

感光材料(1)の成分中の臭化カルシウムに代えて第2表の添加剤を用いた以外は、全く感光材料(1)と同様にして感光材料(4)、(5)および(6)を作製し、先に作製した感光材料(1)及び(3)とともに製造直後及び45℃×85%の条件下に2週間放置後の感光特性を実施例1と同一方法で求めた。その結果を第2表に示す。

第 2 表

フィルム名	添 加 成 分	製 造 直 後		40℃×85% 2 週 間 後	
		相対感度	背景部のOD	相対感度	背景部のOD
感光材料(4)	ヨウ化バリウム 5mg 臭化バリウム 10mg	1.5	0.08	1.3	0.10
感光材料(5)	ヨウ化バリウム 20mg	2.5	0.08	2.2	0.09
感光材料(6)	ヨウ素 20 mg	2.5	0.08	2.5	0.08
感光材料(1)		1	0.08	0.6	0.13
感光材料(3)		0.03	0.08	0.01以下	0.15

なお感光材料(6)は通常の室内光下では非感光性の材料であり、測定の前まで明室下で取扱い、かつ直前に100℃で3秒間の前処理を施した。

## 実施例 3

実施例1のベヘン酸銀懸濁液1.5gに対し、下記成分(e)を加えた感光材料(7)~(16)を、乾燥膜厚5μになるように作製し、実施例1と同様の評価を行なった。その結果を第3表に示す。

第 3 表

	成分(e)の添加量	相 対 感 度	背景部のOD
感光材料(7)	(f) 0.1 cc	1.0	0.08
" (8)	(g) 0.1 cc	1.1	0.08
" (9)	(h) 0.2 cc	2.5	0.07
" (10)	(i) 0.1 cc	2.0	0.08
" (11)	(j) 0.1 cc	1.0	0.08
" (12)	(k) 0.1 cc	1.4	0.09
" (13)	(l) 0.1 cc	1.5	0.08
" (14)	(m) 0.1 cc	1.0	0.09
" (15)	(n) 0.1 cc	1.2	0.08
" (16)	(o) 0.1 cc	1.5	0.09

なお感光材料(8)と(9)とを比較すると(9)の方が鮮明な、にじみの少ないパターンが出来ていることがマイクロデンシトメーターの曲線より観察された。

## 成 分 【C】

ポリビニルブチラールのメチルエチル ケトン溶液(10重量%)	1.3g
酢酸水銀のメタノール溶液 (100mg/3cc)	0.05cc
成分(a)として明細書本文記載の化合物の溶液 (3mg/20cc, 化合物と添加液量は第3表に示す)	
ヨウ化コバルト	15 mg
トリフェニルメチルプロマイド	5 mg
フタラジノン	20 mg
N-メチルピロリドン	10 mg
2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル 4-エチルフェノール)	50 mg

(以下余白)

## 手 続 補 正 書 (自 願)

昭和57年 8 月 12 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示 昭和57年特許願第 28105 号
2. 発明の名称

## 熱 異 性 感 光 材 料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(008) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮 崎 輝

4. 補正の対象

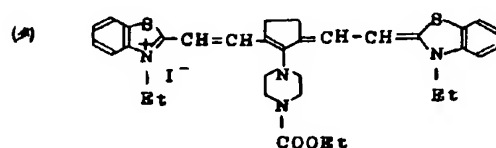
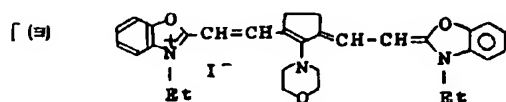
明細書「発明の詳細な説明」の欄

## 5. 補正の内容

- (1) 明細書第16頁第5行「わす。」の次に以下の文章を追加する。

「このシクロアルケン骨格の一部は、炭素以外の酸素、窒素等の原子で置換されていてもよく、たとえばホルホルン骨格やピペラジン骨格を形成していてもよい。」

- (2) 明細書第19頁構造式(4)の次に、以下の構造式を追加する。



以上